

hiert. Die nach Abziehen des Ethers erhaltenen Säuren wurden zur Reinigung umkristallisiert^[13].

Eingegangen am 30. Juli,
in veränderter Fassung am 10. September 1984 [Z 944]

- [1] S. Wawzonek, R. C. Duty, J. H. Wagenknecht, *J. Electrochem. Soc.* **111** (1964) 74.
- [2] M. M. Baizer, J. L. Chruma, *J. Org. Chem.* **37** (1972) 1951.
- [3] M. M. Baizer, J. H. Wagenknecht, U.S.-Pat. 3 764 492 (1973); *Chem. Abstr.* **79** (1973) 142 364b.
- [4] J. H. Wagenknecht, *J. Electroanal. Chem.* **52** (1974) 489.
- [5] R. Ercoli, M. Guainazzi, G. Silvestri, S. Gambino, G. Filardo, M. Galluzzo, B. Giannici, *Chim. Ind. (Milano)* **55** (1973) 156.
- [6] J. Fisher, T. Lehmann, E. Heitz, *J. Appl. Electrochem.* **11** (1981) 743.
- [7] S. Gambino, G. Silvestri, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 3025.
- [8] S. Gambino, G. Filardo, G. Silvestri, *J. Appl. Electrochem.* **12** (1982) 549.
- [9] H. Matschiner, W. D. Rudorf, H. H. Ruettinger, DDR-Pat. 203 537 (1983); *Chem. Abstr.* **100** (1984) 156 235z.
- [10] M. Troupel, Y. Rollin, J. Perichon, J. F. Fauvarque, *Nouv. J. Chim.* **5** (1981) 621.
- [11] T. Matsue, S. Kitahara, T. Osa, *Denki Kagaku* **50** (1982) 732; *Chem. Abstr.* **98** (1983) 24 491k.
- [12] F. Barba, A. Guijado, A. Zapata, *Electrochim. Acta* **27** (1982) 1335.
- [13] Anmerkung bei der Korrektur: Die Elektrocarboxylierung von Benzylidenchlorid nach dem gleichen Verfahren ergibt Chlor(phenyl)essigsäure und Phenylmalonsäure: G. Silvestri, S. Gambino, G. Filardo, G. Greco, A. Gulotta, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 4307.

Cp₂Mo₂(CO)₄P₂ als Komplexligand**

Von Otto J. Scherer*, Helmut Sitzmann und
Gotthelf Wolmershäuser

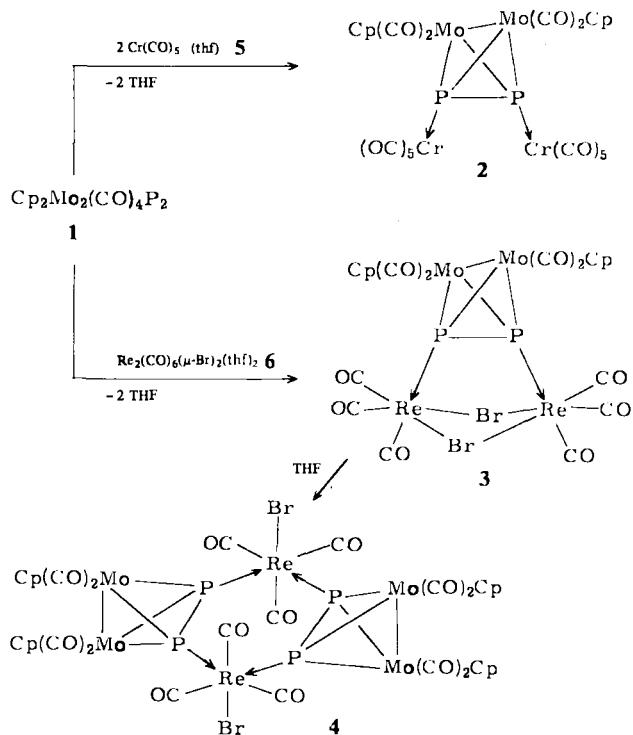
Professor Kurt Issleib zum 65. Geburtstag gewidmet

Versuche, die freien Elektronenpaare der P₂-Einheit des isolierten Co₂(CO)₆P₂ zur Koordination mit Übergangsmetallen heranzuziehen, waren erfolglos^[1a] und führten zu der Annahme, daß dieser Molekülteil nur sehr schwache Donoreigenschaften hat^[1b]. Setzt man dagegen Halogenphosphandiyl- oder Halogenphosphan-Komplexe mit Tetracarbonylcobaltat um, dann läßt sich z. B. Co₂(CO)₆P₂[Cr(CO)₅]₂ aufbauen, ein Komplex, bei dem erstmals P₂ als Achtelektronenligand fungiert^[2].

Das von uns hergestellte Cp₂Mo₂(CO)₄P₂ **1**^[3] eignet sich sowohl zur terminalen als auch zur verbrückenden P-Koordination. So reagiert **1** mit dem Chromkomplex **5** zu **2** und mit dem Rheniumkomplex **6** zu **3**; **3** wandelt sich in Tetrahydrofuran (THF) in **4** um. **2** (leicht löslich in CH₂Cl₂) und **4** (in Spuren in CH₂Cl₂ löslich) bilden dunkelrote^[4a], **3** (schwer löslich in CH₂Cl₂) bildet orangefarbene Kristalle^[4b].

Die Kristallstrukturanalyse^[5] zeigt, daß bei **3** (Abb. 1) ein Re₂Br₂-Vierring (Winkel zwischen den Normalen auf die ReBr₂-Ebenen 37.9°) durch die P₂-Tetraederkante des P₂Mo₂-Clusters überbrückt ist. Beim zentrosymmetrischen Molekül **4** (Abb. 2) bilden die beiden Re-Atome (unverzerrt oktaedrische Umgebung) sowie die P₂-Einheiten einen ebenen Sechsring (Winkelsumme 719.6°). Abstände und Winkel des koordinierten P₂Mo₂-Tetraeders unterscheiden sich bei **3** und **4** nur unwesentlich von denen des freien Liganden **1**^[4a]. Die Re-P-Abstände liegen in dem bei [Re₂(μ-Br)₂(CO)₆(μ-Ph₂P-PPh₂)]^[6a], [Re₂(μ-Br)₂(CO)₆(μ-RR'N-P=NR)]^[6b] und [Re₂(μ-Br)₂

(CO)₆μ-(H₃CPNR)₂]^[6c], R=CMe₃, R'=SiMe₃, gefundenen Bereich.



Mit der Synthese von **2**, **3** und **4** werden die vielseitigen Ligandeneigenschaften von **1** aufgezeigt; außer dem bislang einzigen Komplextyp mit P₂ als Achtelektronenligand^[2] gibt es nun erste Beispiele mit verbrückender Koordination.

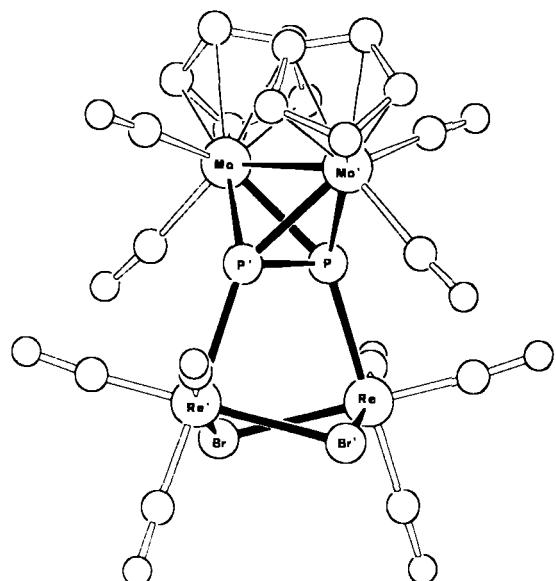


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P-P' 2.093(8), Mo-Mo' 3.077(2), Re...Re' 3.878(1), P-Mo 2.507(4), P'-Mo 2.427(4), Re-P 2.490(4), Re-Br 2.662(2), Re'-Br 2.661(2); P-P-Re 110.7(6), Re-Br-Re' 93.5(1), Br-Re-Br' 79.2(1), P-Re-C(tr) 179.7(3); das Molekül hat kristallographisch C₂-Symmetrie.

[*] Prof. Dr. O. J. Scherer, Dipl.-Chem. H. Sitzmann,
Dr. G. Wolmershäuser
Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt
(Promotionsstipendium für H. S.).

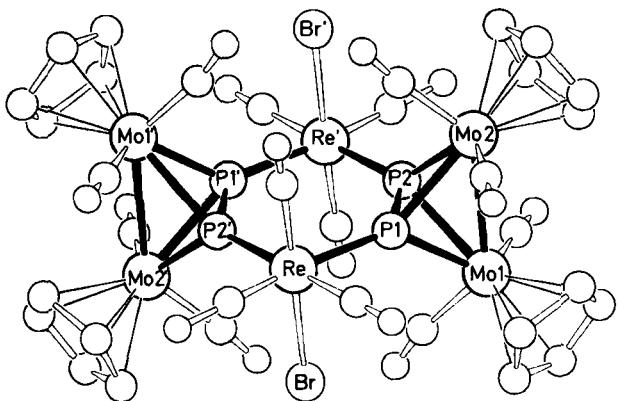


Abb. 2. Struktur von 4 im Kristall. Ausgewählte Bindungsängen [Å] und -winkel [°]: P1-P2 2.071(9), P1-Re 2.477(7), P2'-Re 2.489(7), Re-Br 2.596(3), Mo1-Mo2 3.034(2), P1-Mo1 2.441(7), P1-Mo2 2.542(7), P2-Mo1 2.536(6), P2-Mo2 2.429(6); P2-P1-Re 135.4(3), Re'-P2-P1 135.3(3), P1-Re-P2' 89.1(3), Mo1-P1-Re 141.6(3), Mo2-P1-Re 139.3(3), Mo1-P2-Re' 140.2(3), Mo2-P2-Re' 140.2(3).

Eingegangen am 8. August,
ergänzt am 27. September 1984 [Z 952]

- [1] a) A. Vizi-Orosz, V. Galamb, G. Pályi, L. Markó, *J. Organomet. Chem.* 216 (1981) 105; b) D. Seyferth, J. S. Merola, R. S. Henderson, *Organometallics* 1 (1982) 859.
- [2] H. Lang, L. Zsolnai, G. Huttner, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1017; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 976; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1463.
- [3] a) O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* 268 (1984) C9; b) 1 entsteht auch bei der Umsetzung von Cp(CO)₂MoX (X = Cl, Br) mit (Me₂Si)₂P, (Me₂Si)₂PH und Me₂SiPH₂, H. Schäfer, Universität Karlsruhe, persönliche Mitteilung.
- [4] Arbeitsvorschriften: 2: Eine Lösung von 5 (hergestellt aus 117 mg (0.532 mmol) Cr(CO)₆ in 70 mL THF durch 10 min Bestrahlung, 150-W-Quecksilberhochdrucklampe, 12°C) wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 118 mg (0.239 mmol) 1 in 10 mL THF gegeben und ca. 12 h weiter gerührt. Nach Zusatz von ca. 10 mL Florisil wird zur Trockne eingeengt und mit Toluol/Pentan (2:1) an Florisil chromatographiert (Säule: Durchmesser ca. 2 cm, Länge ca. 5 cm). Das rote Eluat liefert beim Einengen 95 mg (45%) rubinrote Kristalle. IR (C₆H₆): ν(CO) = 2070 (s), 2058 (s), 2002 (vs), 1985 (s), 1890 (br., vs) cm⁻¹; ¹H-NMR (90 MHz, CD₂Cl₂, TMS int.): δ = 5.23 (s, C₅H₅); ³¹P(¹H)-NMR (213 K, THF, 85proz. H₃PO₄ ext.): δ = -36.7 (s); ¹³C(¹H)-NMR (233 K, CH₂Cl₂, TMS int.): δ = 221.4 (s, 2 C, MoCO), 217.6 (s, 1 C, CrCO), 216.0 (s, 4 C, CrCO). - 3: IR (KBr): ν(CO) = 2045 (s), 2015 (br., vs), 1968 (br., vs), 1925 (br., vs), 1892 (br., vs) cm⁻¹; ¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂, TMS int.): δ = 5.63 (t, ³J(PH) = 1.1 Hz); ³¹P(¹H)-NMR (298 K, CH₂Cl₂, 85proz. H₃PO₄ ext.): δ = -7.5 (s). - 4: IR (KBr): ν(CO) = 2024 (vs), 2018 (vs), 1960 (br., vs), 1940 (br., vs) cm⁻¹. - 3: Zu einer Lösung von 118.0 mg (0.140 mmol) 6 in 4 mL Dichlormethan tropft man unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 69.7 mg (0.140 mmol) 1 in 3 mL Dichlormethan, wobei nach ca. 10 s ein ziegelrotes, feinkristallines Pulver ausfällt. Nach 10 min Rühren wird im Vakuum auf ca. 3 mL eingeengt, die überstehende Lösung abpipettiert, der Niederschlag dreimal mit je ca. 1 mL Pentan gewaschen und im Ölumpenvakuum getrocknet. Ausbeute 153 mg (91%). Tropft man unter Rühren bei -78°C zur Lösung von 67.1 mg (0.079 mmol) 6 in 6 mL Dichlormethan eine Lösung von 39.4 mg (0.079 mmol) 1 in 1.5 mL Dichlormethan und läßt die klare Lösung verschlossen 4-5 d bei -15°C stehen, dann bilden sich in ca. 80% Ausbeute orange Kristalle. - 4: 20.0 mg (0.0167 mmol) 3 werden sofort nach dem Lösen (Raumtemperatur) in 5 mL THF auf -80°C gekühlt. Beim Aufstauen auf Raumtemperatur bilden sich rote Kristalle, die nach dem Abpipettieren der Lösung dreimal mit je ca. 1 mL Pentan gewaschen und im Ölumpenvakuum getrocknet werden. Ausbeute 5 mg (34%).
- [5] 3: C2/c, $a = 17.411(4)$, $b = 10.635(4)$, $c = 17.161(3)$ Å, $\beta = 117.96(2)$ °, $Z = 4$, $\rho_{\text{her}} = 2.83$ g cm⁻³, 2194 unabhängige Reflexe (M_{ok} , $2\theta \leq 50$ °), davon 1854 beobachtet mit $F_0^2 \geq 2.0\sigma(F_0)$, 172 Parameter; $R = 0.058$, $R_w = 0.055$.
- [6] 4: P1, $a = 12.421(5)$, $b = 10.430(2)$, $c = 11.380(2)$ Å, $\alpha = 107.09(1)$, $\beta = 102.80(2)$, $\gamma = 97.46(2)$ °; $Z = 1$, $\rho_{\text{her}} = 2.16$ g cm⁻³, 4294 unabhängige Reflexe (M_{ok} , $4^\circ \leq 2\theta \leq 50$ °), davon 3267 beobachtet mit $F_0^2 \geq 2.0\sigma(F_0)$, $R = 0.0855$, $R_w = 0.0859$. Bei der Datensammlung trat ein Intensitätsabfall der drei Kontrollreflexe von 13.3% ein, der bei der Datenreduktion berücksichtigt wurde. Die Parameter des fehlgeordneten t-Bu-Moleküls (ca. 1 mol pro Formeleinheit) sowie die der Wasserstoffatome sind nicht in die Verfeinerung einbezogen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterle-

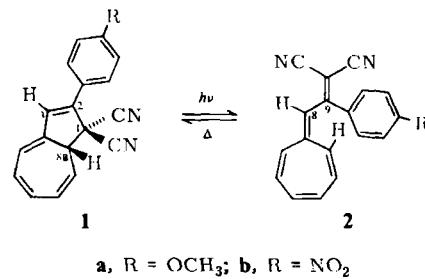
gungsnummer CSD 51002, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [6] a) J. L. Atwood, J. K. Newell, W. E. Hunter, I. Bernal, F. Calderazzo, I. P. Marani, D. Vitali, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978, 1189; b) O. J. Scherer, J. Kerth, R. Anselmann, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1003; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 984; c) O. J. Scherer, R. Anselmann, W. S. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* 263 (1984) C 26.

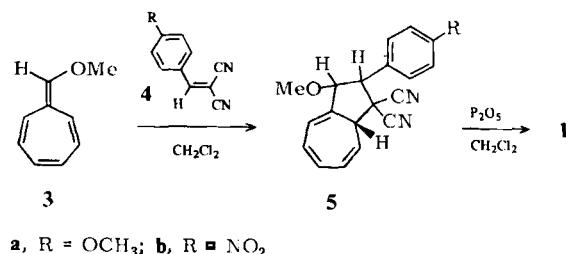
Lichtsensitive Dihydroazulene mit chromogenen Eigenschaften**

Von Jörg Daub*, Thomas Knöchel und Albrecht Mannschreck

Zur Umwandlung von Sonnenenergie und zur Informationsspeicherung eignen sich Verbindungen mit photochromen und thermochromen Eigenschaften^[1]. Bei organischen Verbindungen ist dieses Verhalten oft mit reversiblen Valenzisomerisierungen verbunden. Beispielsweise wurde das Verbindungspaar Norbornadien - Quadricyclan erschöpfend im Hinblick auf die Anwendung bei der Energieumwandlung untersucht^[2]. Im folgenden wird gezeigt, daß die „Zehn-Elektronen-Reaktion“ zwischen dem Dihydroazulen **1** und dem 8-Vinylheptafulven **2** durch Tageslicht in die Richtung **1** → **2** und thermisch in die Richtung **2** → **1** gelenkt werden kann. Dieses Reaktionsverhalten, das sehr stark von den Arylgruppen an C-2 bzw. C-9 in den Verbindungen **1** bzw. **2** abhängt, könnte eine Anwendung bei der Informationsspeicherung ermöglichen^[3].



Die Dihydroazulene **1**^[6] wurden aus 8-Methoxyheptafulven **3**^[4] und den Dicyanethylenen **4** hergestellt. [8+2]-Cycloaddition führt regiospezifisch und quantitativ zu **5**. Sowohl **5a** als auch **5b** entstehen als Diastereomerengemische^[5, 6]. Die Doppelbindung zwischen C-2 und C-3 wird durch Methanoleliminierung mit Phosphorpentoxid eingeführt. In **1** ist die Bindung zwischen C-1 und C-8a in Lösung bei Raumtemperatur thermisch stabil. Zum Beweis



a, R = OCH₃; **b**, R = NO₂

[*] Prof. Dr. J. Daub, T. Knöchel, Prof. Dr. A. Mannschreck
Institut für Organische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der BASF AG unterstützt. D. Andert, F. Kastner, P. Köhl und M. Muschiol danken wir für technische Assistenz.